

Estudio sobre la curtición mixta vegetal-zinc. Parte I

J.M.^a Morera*, M.^aD. Borrás** y R.M.^a Vidal***

Escuela Superior de Tenerife de Igualada -BARCELONA (ESPAÑA)

Resumen

Se han realizado una serie de pruebas para estudiar la viabilidad de una curtición mixta extracto vegetal-sal de zinc. Las pruebas se han realizado con diferentes extractos vegetales, diferentes sales de zinc y diferentes tipos de piel. Se han obtenido pieles de color marrón, algunas con temperaturas de contracción superiores a 100°C, de las cuales se han medido diversas propiedades físicas.

Los resultados obtenidos sugieren el interés de efectuar un estudio más profundo del proceso.

Summary "Study about a combination tannage with vegetable extracts and zinc salts. Part. I"

Several test have been carried out in order to assess the viability of a combination tannage with vegetable extracts and zinc salts. Various kinds of vegetable extracts and zinc salts and different leather types have been used in the tests. Brown coloured leathers have been obtained, some with a shrinkage temperature above 100°C, and they have been physically analyzed. These results should encourage deeper research into the process.

1. Introducción

Durante los últimos años se ha trabajado mucho buscando curticiones alternativas al Cr(III) que disminuyan el grado de contaminación de las aguas residuales de tenería.

Ultimamente se ha investigado y puesto al día en cuanto a formulaciones comerciales la curtición mixta vegetal-aluminio, tema sobre el cual ya se había investigado hace años y que hoy vuelve a ser actualidad ya que, con esta curtición mixta, se alcanzan valores de Tc superiores a 100°C, condición indispensable para empezar a hablar de sustitutos del Cr(III) como curtientes y que ha hecho fracasar más de una línea de investigación en este sentido.

En un artículo firmado por Kallenberger y Hernández (1), se expuso el hecho de que además del Al(III) hay otros metales que pueden actuar como recurtientes sobre cuero curtido al vegetal produciendo un incremento notable de su Tc. En la lista de metales probados en el nombrado ar-

tículo no figuraba el Zn y decidimos estudiarlo.

Partimos del presupuesto que una curtición mixta vegetal-zinc seguiría unos mecanismos cuyos principios generales serían parecidos a los de la curtición mixta vegetal-aluminio (2,3.)

La bibliografía hallada sobre curticiones con sales de zinc es bastante escasa (4/9), y no ha encontrado ninguna referencia sobre curticiones mixtas vegetal-sal de Zn

* José M.^a Morera Prat, es licenciado en Ciencias Químicas. Profesor de la Escuela Superior de Tenerife de Igualada.

** María Dolores Borrás Fillat, es Ingeniero Técnico Químico en Química Industrial. Profesora de la Escuela Superior de Tenerife de Igualada.

*** Rosa María Vidal Tusal, es alumna de postgrado de la Escuela Superior de Tenerife de Igualada.

2. Parte Experimental

Las pruebas se realizaron con pieles piqueladas de distintas clases y orígenes según disponibilidad en el momento de la prueba.

Las pieles vacunas se curtieron en bombos de planta piloto de fibra de vidrio de 450 mm de ancho x 750 mm de diámetro, y luego se trocearon y se recurtieron en bombos SIMPLEX de experimentación de laboratorio de 150 mm de ancho x 300 mm de diámetro. Las pieles ovinas se trataron siempre en los bombos de laboratorio.

Los productos usados de calidad industrial típicos en una fábrica de curtidos fueron:

- Tensioactivo de 7 MOE.
- Bicarbonato sódico.
- Carbonato sódico.
- Dispersante naftalensulfónico.
- Extractos vegetales.
- Grasa sulfitada.
- Grasa sulfonada.
- Aceite crudo.
- Tensioactivos-engrasante resistente a los electrolitos.

Otros productos utilizados fueron:

- sulfato de zinc heptahidratado (Reactivo).
- acetato de zinc dihidratado (PA).
- cloruro de zinc (PRS).
- ácido clorhídrico (PA).

El primer paso de nuestra investigación fue probar el posible efecto curtiente de una sal de zinc sobre una falda de piel vacuna piquelada. Se despiqueló la falda llevándola a pH=5, se cortaron cuatro trozos y se pusieron en bombos distintos cada uno. Se añadió agua y un 30% (sobre peso tripa) de acetato de zinc. Se rodó hasta atravesar y se realizaron diferentes basificaciones con una solución al 10% de carbonato sódico.

- Prueba 1: Basificación hasta pH=6.
- Prueba 2: Basificación hasta pH=7.
- Prueba 3: Basificación hasta pH=8.
- Prueba 4: Basificación hasta pH=9.

Se rodó hasta atravesar. Se dejó una noche en reposo y se midieron las temperaturas de contracción de cada trozo. Luego se engrasaron con una mezcla de grasas y aceites comerciales (8% sobre

peso tripa).

Los resultados de la Tc fueron:

- Falda piquelada Tc=57°C.
- Prueba 1. Tc=67°C.
- Prueba 2. Tc=69°C.
- Prueba 3. Tc=76°C.
- Prueba 4. Tc=78°C.

Todas las pruebas dieron unas pieles muy duras y acartonadas.

Los valores de las Tc indican que el Zn(II) tiene un cierto efecto curtiente, pero están muy alejadas de la barrera de los 100°C.

Antes de realizar las primeras pruebas de curtición mixta sobre piel, se preparó una solución muy diluida con el mismo porcentaje en peso de mimosa y de sulfato de zinc. A esta solución se le fue adicionando poco a poco una solución al 10% de carbonato sódico. Se empezó a ver un enturbiamiento y un oscurecimiento de la solución entre pH=6.5-7. La solución retornó a su transparencia inicial a pH=9. Por tanto, la formación del complejo mimosa-sal de zinc seguramente se dará en este intervalo de pH.

Las primeras pruebas de curtición mixta se realizaron sobre cinco corderos piquelados. Se despiquelaron y curtieron con un 50% de mimosa FS (los % vienen dados sobre peso piquelado escurrido). Una vez curtidados se separaron y cuatro de ellos se recurtieron (cada uno de manera diferente), engrasándose posteriormente con la misma composición de grasas (1.5% de crudo, 5% de sulfonado y 1.5% de sulfitado). El quinto trozo se dejó como prueba en blanco y sólo se engrasó.

Las diferentes recurticiones efectuadas fueron:

-Prueba 1: Recurtición con un 50% de sulfato de zinc y basificación con una solución al 10% de carbonato sódico hasta pH aproximadamente igual a 7. Después de un día en reposo, se engrasó.

-Prueba 2: La variación respecto a la prueba 1 fue que antes de recurtir se basificó el baño a pH=9 y después de añadir el recurtiente y rodar se acidificó con solución al 10% de ácido clorhídrico hasta pH aproximadamente igual a 7.

-Prueba 3: La única variación respecto a la prueba

	grueso medio (mm)	Res. Trac. (Kp/cm ²)	Allarg. (%)	Grueso medio (nm)	Resist. desgarro (Kp/mm)
Blanco	1.03	150.2	37.4	1.05	4.49
Prueba 1	1.16	124.3	61	0.87	3.83
Prueba 3	1.20	143.6	55.3	1.22	4.03
Prueba 4	1.18	113.3		1.17	2.65

Tabla 1. Resultado de diversos ensayos físicos realizados sobre piel ovina curtida con mimosa y recurtida con diferentes sales de zinc.

	Rotura flor (Kp)	Rotura flor (mm)	Rotura total (kp)	Rotura total (mm)	Temp. contrac. (°C)
Blanco	24	10.95	32	11.96	80
Prueba 1	4	6.67	16	10.41	98
Prueba 3	22	10.38	34	11.79	93
Prueba 4	9	8.21	16	10.19	90

Tabla 2. Resultado de diversos ensayos físicos realizados sobre piel ovina curtida con mimosa y recurtida con diferentes sales de zinc.

1 fue que se recurtió con un 37% de acetato de zinc.

-Prueba 4: La única variación respecto a la prueba 1 fue que se recurtió con un 23.5% de cloruro de zinc.

Los % de cada producto de recurtición fueron calculados para que en cada recurtición hubiera aproximadamente el mismo % de ZnO.

Después de cada engrase se secaron las pieles y se realizaron diversos ensayos físicos, excepto con la prueba 2, ya que la piel quedó acartonada, habiendo sufrido una especie de cornificación. De esta prueba sólo buscamos su Tc, que fue de 81°C.

Los resultados de los ensayos físicos se muestran en las figuras 1 y 2.

Las pieles de las pruebas 1 y 3 presentaron un buen aspecto, regular la prueba 4 y la prueba 2 quedó acartonada.

A pesar de que la mayoría de parámetros fueron elegidos de forma arbitraria y que el pH final de recurtición no se controló con exactitud, los resultados fueron alentadores ya que, aunque al tratarse de cinco pieles distintas la validez de las comparaciones es relativa, ya se pudo apreciar un importante aumento de las Tc en los cueros recurtidos.

El resultado de la prueba 2 se puede justificar si admitimos que la mimosa y el catión Zn(II) forman un complejo. Al solubilizar con exceso de álcali la sal de zinc se forma $Zn(OH)_4$ y al ir dismi-

nuyendo el valor del pH por adición de ácido irá precipitando $Zn(OH)_2$, depositándose sobre la piel de forma mayoritariamente física. Tanto el aspecto de la piel como el nulo aumento de la Tc parecen confirmar esta explicación.

También es de destacar que al variar el anión de la sal de zinc, se obtienen pieles de aspecto y propiedades físicas distintas.

Las siguientes pruebas se realizaron sobre piel vacuna piquelada. Se despiqueó y se curtió con un 50% de mimosa FS (los % de esta tanda de pruebas son todos sobre peso piquelado escurrido). Se troceó y en seis trozos se realizaron una prueba en blanco y cinco pruebas con distintas recurticiones.

El engrase, en esta tanda de pruebas, se mantuvo como en las pruebas anteriores en cuanto al % de composición.

Las basificaciones, tiempos de reposo, controles de atravesado, etc., también siguieron las mismas pautas tanto aquí como en las pruebas posteriores que las establecidas anteriormente y por tanto, a partir de este punto nos limitaremos a resaltar las diferencias más importantes de cada prueba a fin de ser más breves.

Se efectuaron las siguientes pruebas:

-Prueba en blanco. Engrase

-Prueba 1. Recurtición con un 50% de sulfato de zinc y basificación hasta pH=7. Engrase.

-Prueba 2. Recurtición con una mezcla del 50% de sulfato de zinc y 10% de citrato sódico. Basifica-

	Grueso medio (mm)	Resist. tracción (kp/cm ²)	Alarg. (%)	Grueso medio (mm)	Resist. desgarró (kp/mm)
Blanco	3.07	136	56.3	3.26	≥25
Prueba 1	2.84	86.3	47.1	2.71	6.8
Prueba 2	3.02	99.2	64.2	3.28	9
Prueba 3	3.76	158	77.2	3.96	≥25
Prueba 4	2.87	114.9	59.3	2.73	7.9
Prueba 5	3.42	155	60.3	4.12	≥25

Tabla 3. Resultado de diversos ensayos físicos realizados sobre piel bovina curtida con mimosa y recurtida con diferentes sales de zinc.

	Grueso medio (mm)	Rotura flor (Kp)	Rotura flor (mm)	Rotura total (Kp)	Rotura total (mm)	Temp. contr. (°C)
Blanco	4.05	66	15.9	≥80	≥17	80
Pr. 1	3.50	40	14.9	52	19.3	101
Pr. 2	2.81	38	11.9	44	12.4	92
Pr. 3	3.93	38	13.8	≥80	≥17.8	106
Pr. 4	4.31	56	14	≥80	≥15.6	90
Pr. 5	3.93	38	13.8	≥80	≥17.9	97

Tabla 4. Resultado de diversos ensayos físicos realizados sobre piel bovina curtida con mimosa y recurtida con diferentes sales de zinc hasta pH=7. Engrase.

-Prueba 3. Recurtición con un 37% de acetato de zinc y basificación hasta pH=7. Engrase.

-Prueba 4. Recurtición con un 37% de acetato de zinc. Engrase.

-Prueba 5. Recurtición con un 23.5% de cloruro de zinc y basificación hasta pH=7. Engrase.

Después de secar se sometió cada trozo a diversos ensayos físicos cuyos resultados se muestran en las figuras 3 y 4.

En esta tanda de pruebas, debido al grosor del cuero, hubo algunos problemas de atravesado en la recurtición.

En algunas de estas pruebas ya se superaron los 100°C de Tc, lo cual confirmó en parte las expectativas sobre este tipo de curtición mixta.

También se vió que aparentemente un enmascaramiento no contribuye a mejorar los resultados (Prueba 2 frente a Prueba 1), aunque este punto debe estudiarse más a fondo antes de aventurar una conclusión ya que, aparte de la relativa validez de la comparación, una sola prueba es insuficiente, y sería interesante investigar este punto más a fondo.

También se efectuó una prueba de fijación dejando rodar en un bombo y cubierta de agua, la Prueba 2 durante 24 horas. Al cabo de este tiempo, la Tc medida fue de 89°C, lo cual nos indicó que esta curtición mixta es resistente al lavado y, por tanto, realmente tiene lugar una reacción química, que casi con toda seguridad sea una complejación mimosa-Zn(II).

También se aprecia un aumento espectacular de la Tc al basificar o no hacerlo (Pruebas 3 y 4), lo cual indica la importancia de lograr el pH final óptimo en la basificación.

Asimismo se vuelve a constatar una variación en el resultado según sea el anión utilizado.

Nuestro último paso, en esta primera parte del estudio de la curtición mixta extractos vegetales-sal de zinc, fue buscar el pH o intervalo de pHs óptimo de basificación al recurtir con acetato de zinc unas pieles curtidas con diferentes extractos vegetales.

Estas pruebas se realizaron sobre serraje vacuno curtido con un 60% de diferentes extractos vegetales (los % vienen todos sobre peso seco).

Una vez curtidos, los serrajes fueron troceados a fin de proceder a la recurtición y engrase.

Los trozos resultantes se partieron por la mitad, y a cada mitad de los trozos se la sometió a un engrase sin recurtición, para obtener así un blanco de cada prueba realizada y poder establecer mejores comparaciones. El engrase efectuado fue el mismo para las pruebas recurtidas que para las no recurtidas, y consistió en una mezcla de un 3% de crudo, un 6% de sulfonado y un 3% de sulfitado.

El pH más alto de cada prueba ya nos vino dado por la propia reacción química. Es decir, en la basificación se llegaba a un punto en que, además de aparecer una gran precipitación en el baño, la adición de más basificante no aumentaba apenas el valor del pH.

Las diferentes pruebas fueron:

a) Pruebas sobre serraje vacuno curtido con mimosa FS

-Prueba 1: Se recurtió con un 70% de acetato de zinc y se basificó hasta pH=6.5. Posteriormente se engrasó y se secó.

En las pruebas 2, 3 y 4 sólo se varió, respecto a la Prueba 1, el pH final de basificación.

-Prueba 2: Al final de la basificación, pH=7.

-Prueba 3: Al final de la basificación, pH=7.5.

-Prueba 4: Al final de la basificación, pH=8.

Los ensayos físicos a los que se sometieron los trozos recurtidos y sus correspondientes blancos, dieron los siguientes resultados que están tabulados en las figuras 5 y 6.

b) Pruebas sobre serraje vacuno curtido con quebracho ATG.

Cada prueba se recurtió con un 60% de acetato de zinc, se basificó a diferente pH, y se engrasó.

-Prueba 1: Al final de basificación, pH=5.7.

	grueso medio (mm)	Resist. tracción (Kp/cm ²)	Alarg. (%)	Grueso medio (mm)	Resist. desgarro (kp/mm)
Blanco 1	2.12	-	29.7	1.90	7.9
Prueba 1	2.63	82.7	39.3	2.61	3.6
Blanco 2	2.19	132.4	13.1	2.17	8.5
Prueba 2	2.39	87.9	31.7	2.81	2.9
Blanco 3	2.10	192.9	9.2	2.09	6.9
Prueba 3	2.25	104.4	29.5	2.33	3.9
Blanco 4	2.22	121.6	35.2	2.41	7.1
Prueba 4	2.52	60.5	21.8	2.38	3.0

Tabla 5. Resultado de diversos ensayos físicos realizados sobre serraje vacuno curtido con mimosa y recurtido con acetato de zinc a diferente pH de basificación.

	grueso medio (mm)	Rotura total (Kp)	Rotura total (mm)	Temperat. contrac. (°C)
Blanco 1	2.39	≥46	≥19.3	76
Prueba 1	2.51	34	7.6	110
Blanco 2	2.18	58	16.7	76
Prueba 2	2.26	36	8.8	96
Blanco 3	2.16	58	9.9	76
Prueba 3	2.18	46	13.8	96
Blanco 4	2.04	42	15	76
Prueba 4	2.42	46	8.6	90

Tabla 6. Resultado de diversos ensayos físicos realizados sobre serraje vacuno curtido con mimosa y recurtido con acetato de zinc a diferente pH de basificación

	grueso medio (mm)	Resist. tracción (Kp/cm ²)	Alarg. (%)	Grueso medio (mm)	Resist. desgarro (kp/mm)
Blanco 1	1.97	136.9	34.7	1.93	4.8
Prueba 1	1.96	115.9	35.2	2.03	4.8
Blanco 2	2.44	86.2	45.7	2.46	7.2
Prueba 2	2.41	83.1	30.8	2.45	5.4
Blanco 3	2.56	159.4	50.6	2.63	6.7
Prueba 3	2.52	105.2	31.4	2.55	4.1
Blanco 4	2.56	121.1	36.8	2.68	6.6
Prueba 4	2.82	77.9	32	2.63	4

Tabla 7. Resultado de diversos ensayos físicos realizados sobre serraje vacuno curtido con quebracho y recurtido con acetato de zinc a diferente pH de basificación.

	Grueso medio (mm)	Rotura total (Kp)	Rotura total (mm)	Temperat. contrac. (°C)
Blanco 1	2.08	49	10.8	80
Prueba 1	2.10	26	9.1	98
Blanco 2	2.41	63	13.9	80
Prueba 2	2.71	43	11.4	106
Blanco 3	2.50	40	13.2	80
Prueba 3	2.42	29	9.4	110
Blanco 4	2.51	56	13.2	80
Prueba 4	2.96	27	14.7	112

Tabla 8. Resultado de diversos ensayos físicos realizados sobre serraje vacuno curtido con quebracho y recurtido con acetato de zinc a diferente pH de basificación.

	grueso medio (mm)	Resist. tracción (Kp/cm ²)	Alarg. (%)	Grueso medio (mm)	Resist. desgarro (kp/mm)
Blanco 1	1.93	178.8	42.2	2.13	7.5
Prueba 1	1.82	159.3	32.0	1.90	6.6
Blanco 2	2.15	141.9	37.0	2.24	5.5
Prueba 2	2.03	129.3	27.2	1.96	7.0
Blanco 3	2.06	97.3	43.1	2.10	7.2
Prueba 3	1.92	130.2	25.6	1.94	5.4
Blanco 4	2.13	165.5	40.2	1.97	7.4
Prueba 4	1.87	175.1	29.0	1.91	5.1

Tabla 9. Resultado de diversos ensayos físicos realizados sobre serraje vacuno curtido con castaño y recurtido con acetato de zinc a diferente pH de basificación.

	grueso medio (mm)	Rotura total (Kp)	Rotura total (mm)	Temperat. contrac. (°C)
Blanco 1	2.06	56	9.8	74
Prueba 1	1.98	38	7.8	117
Blanco 2	1.99	42	9.2	74
Prueba 2	2.15	52	9.7	113
Blanco 3	1.99	43	9.3	74
Prueba 3	1.81	38	7.8	114
Blanco 4	1.91	48	9.2	74
Prueba 4	2.02	36	7.2	116

Tabla 10. Resultado de diversos ensayos físicos realizados sobre serraje vacuno curtido con castaño y recurtido con acetato de zinc a diferente pH de basificación.

- Prueba 2: Al final de basificación, pH=6.1.
- Prueba 3: Al final de basificación, pH=6.7.
- Prueba 4: Al final de basificación, pH=6.9.

Los resultados de los ensayos físicos realizados se muestran en las figuras 7 y 8.

c) Pruebas sobre serraje vacuno curtido con castaño

Cada prueba se recurtió con un 60% de acetato de zinc, se basificó a diferente pH y se engrasó.

- Prueba 1: Al final de basificación, pH=5.5.
- Prueba 2: Al final de basificación, pH=6.
- Prueba 3: Al final de basificación, pH=6.5.
- Prueba 4: Al final de basificación, pH=7.1.

Los resultados de los ensayos físicos realizados se muestran en las figuras 9 y 10.

En estas pruebas sobre serraje vacuno, se analizó el contenido de Zn en los baños residuales de basificación con un kit específico para Zn. Los resultados obtenidos indican que la temperatura de contracción aumenta con la cantidad de acetato de zinc absorbido por el cuero, y ésta depende del pH final de basificación.

3. Discusión de resultados

Los resultados de las temperaturas de contracción medidas, de los ensayos físicos realizados y de los baños residuales de basificación analizados, nos permiten hacer diversas consideraciones:

- La Tc aumenta al recurtir una piel curtida al ve-

getal con una sal de zinc y basificarla.

-Al recurtir una piel con sal de zinc se observa una variación de sus propiedades físicas, bajando en la mayoría de casos los valores obtenidos en los ensayos físicos.

-Los máximos valores de la Tc se obtienen entre pH=5.5 y pH=7, dependiendo de los productos empleados en la curtición mixta.

-Los resultados varían según sea el tipo de anión de la sal de zinc utilizada.

-Existe una correlación entre el aumento de la Tc y el aumento del Zn(II) absorbido por la piel.

Además, otras observaciones y pruebas puntuales parecen apuntar a que:

-Los cueros sometidos a una curtición mixta vegetal-sal de zinc son sólidos al lavado con agua.

-Para que la Tc aumente de modo significativo la recurtición tiene que ser atravesada.

4. Conclusiones

Las pruebas efectuadas parecen confirmar que el proceso de curtición mixta vegetal-sal de zinc se comporta químicamente de forma parecida al proceso de curtición mixta vegetal-sal de aluminio en tanto en cuanto se forman unos complejos entre los dos curtientes que aumentan considerablemente la Tc de la piel tratada si se compara con otra curtida solamente con extracto vegetal.

Esta curtición mixta da pieles de color marrón, variando el tono según sea el extracto vegetal usado como curtiente.

Las Tc de dichas pieles sobrepasa en algunos casos los 100°C, variando en función del proceso usado.

Los resultados obtenidos abren la perspectiva de que, con esta curtición mixta convenientemente optimizada en cuanto a procesos operatorios, se puedan obtener unas pieles que cumplan las exigencias del mercado para determinados artículos, incluyéndose además en la línea de curticiones poco contaminantes.

5. Bibliografía

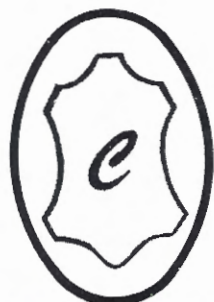
1. Kallenberger, W.E.; Hernández, J.F.: JALCA, 78 (1983), 217.
2. Hernández, J.F.; Kallenberger, W.E.: JALCA, 79 (1984) 182.
3. Charlet, P.; Vuillermet, A.; Duc, S.: Technicuir, 17 (1983), 162.
4. Volchkova, T.A. y otros: Vía Otkrytiya Izobret. 8 (1990), 125.
5. Kasparyants, S.A. y otros: Vía Otkrytiya Izobret. 46 (1989), 95.
6. Volchkova, T. y otros: Vía Otkrytiya Izobret. 12 (1988), 85.
7. Avetisov, A.P. y otros: Vía Otkrytiya Izobret. 44 (1985), 124.
8. Martirosyan, S.G. y otros: Kozh obuvn Prom-st, 11 (1982), 46.
9. Dyatlova, N.M. y otros: Vía Otkrytiya Izobret. 22 (1983), 60.

SYMPOSIUM INTERNACIONAL DE CURTICION AL CROMO

ENSAYOS DE LABORATORIO
PRACTICAS DE CURTICION
CONFERENCIAS

IGUALADA, 5 y 6 JUNIO 1992

ESPECIALIDADES PARA LA INDUSTRIA DEL CUERO



CURTIPOL S A

**Antiespumantes, Conservantes, Secuestrantes
Tensoactivos, Igualadores de tintura,
Dispersantes, Suavizantes
Colorantes, Curtientes y
Aceites de engrase**

Pasaje Guillermo Muntanyans, 88
Tel.: (93) 783 19 36
Fax: (93) 785 43 24
08223 TERRASSA (Barcelona)